

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-103700

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

G30B 29/62

H01S 3/06

H01S 3/16

(21)Application number : 10-290079

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
SAITO HIDETOSHI

(22)Date of filing : 29.09.1998

(72)Inventor : SAITO HIDETOSHI
UEDA YOSHITOMO
NAKAZAWA KEIICHI
KINOSHITA HIDEO

(54) STRUCTURE MADE OF METAL OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a structure usable as a light-emitting element, especially a laser oscillation element.

SOLUTION: The objective structure is composed of a substrate made of a metal oxide having metal oxide protrusions having an equivalent circle diameter of the cross-section of 0.01-10,000 μm and a ratio of the length to the equivalent circle diameter of the cross-section of ≥ 1 and an excitation source. Preferably, the number of protrusions on 10 μm \times 10 μm of the substrate is 0.01-10,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-103700

(P2000-103700A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 3 0 B 29/62		C 3 0 B 29/62	A 4 G 0 7 7
H 0 1 S 3/06		H 0 1 S 3/06	5 F 0 7 2
3/16		3/16	

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-290079	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成10年9月29日 (1998.9.29)	(71) 出願人	596148054 斎藤 秀俊 新潟県長岡市深沢町1769番地1
		(72) 発明者	斎藤 秀俊 新潟県長岡市深沢町1769-1
		(72) 発明者	植田 致知 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(74) 代理人	100068238 弁理士 清水 猛 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物による構造体

(57) 【要約】

【解決手段】 断面の円換算径が0.01~10000 μm で、かつ断面の円換算径に対する長さの比が1以上である金属酸化物の突起物を有する金属酸化物からなる基材と励起源とからなる構造体であり、好ましくは、突起物が、基材上の10 μm ×10 μm の面積当たり0.01~10000個の密度で存在する構造体。

【効果】 本発明の構造体は、発光素子、特にレーザー発振素子用途に好ましく用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (イ) 断面の円換算径 $0.01 \sim 10000 \mu\text{m}$ であり、かつ断面の円換算径に対する長さの比が 1 以上である金属酸化物の突起物を有する金属酸化物からなる基材と (ロ) 励起源とからなる構造体。

【請求項 2】 突起物が金属酸化物面上の $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の面積当たり $0.01 \sim 10000$ 個の密度で存在する請求項 1 記載の構造体。

【請求項 3】 1 個の突起物及び／又は 2 個以上の突起物が相互に平行な面を有している請求項 1 又は 2 記載の構造体。

【請求項 4】 突起物の中心軸が相互に平行である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の構造体。

【請求項 5】 基材が金属酸化物結晶であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の構造体。

【請求項 6】 突起物を構成する金属酸化物結晶が基材上に平行に、かつ結晶軸が同一方向に成長していることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の構造体。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 に記載の構造体からなる発光素子、特にレーザー発振素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属酸化物構造体に関し、更に、該構造体からなる主に発光素子、特にレーザー発振素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 金属酸化物は、セラミックコンデンサー、アクチュエーター、光波長変換素子、レーザー発振素子、冷陰極素子等の電子材料、及び、抗菌、防汚効果等を目的とする表面改質剤、気相や液相やその両方の相における触媒等に使用されている。その中でも、レーザー発振素子は、素子として用いる金属酸化物材料と不純物の種類を選ぶことで励起光の波長をさまざまに変えることができ、さらに、わずかな電流で大きな光量を得ることができる等の特長をもっており、さらなる用途展開が期待されている。

【0003】 また、金属酸化物は他の化合物半導体に比べて大気中でも熱的、化学的に安定であるという特長を有しているので、レーザー発振素子として利用する際に長寿命であるという特長も期待されている。金属酸化物として酸化亜鉛をレーザー発振素子に利用している例として、例えば「固体物理、第 33 巻、(1998 年) 第 59 ～ 64 頁」が挙げられる。該文献中に記載の方法は、超高真空中で微量の超高純度酸素と高純度の酸化亜鉛、及び高純度の亜鉛金属を反応させて蒸着することを基本とする分子線エピタキシー法（以下「MBE 法」と記述する）である。しかし、この方法では、反応の条件が極めて制約されたものであり、原料にも制約を受けるという課題があった。さらに、本発明中の形態を有する金属酸化物を得る方法は開示されていない。

【0004】 また、多数の針状結晶を形成する方法としては、従来より、有機金属熱分解法（以下「MOCVD 法」と記述する）を用いて III-V 族化合物半導体、IV-VI 族化合物半導体、元素半導体のいずれか少なくとも一者からなる針状結晶を MOCVD 法を用いて形成する方法が行われている。しかし、この方法では得られる針状結晶は III-V 族化合物半導体、IV-VI 族化合物半導体、元素半導体のいずれか少なくとも一種からなり、金属酸化物の形成に関しては公知の文献には教示も示唆もない。

【0005】 さらに、常圧下、MOCVD 法を用いて金属酸化物を形成する方法として、例えば、ジャーナル・オブ・ザ・セラミック・ソサイエティー・オブ・ジャパン、105 (1997 年) 第 551 ～ 554 頁 (Journal of the Ceramic Society of Japan, 105 (1997) pp. L551 ～ R554) に記載されている方法がある。しかし、該論文中に記載の方法では酸化チタン薄膜が形成されるのみで、本発明に記載の形状を有する金属酸化物とする方法は開示されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、励起子による誘導放出を大きくした構造体、主に発光素子、特にレーザー発振素子として有用な構造体を提供すること課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、レーザー発振素子等に有効な構造体である、励起子による誘導放出を大きくした構造体、特にレーザー発振素子について鋭意検討を行った結果、狭い面積に数多くの突起物を有する基材を作成しこれに励起源をつけることにより、本発明を完成するに至ったものである。すなわち本発明は、

(1) (イ) 断面の円換算径 $0.01 \sim 10000 \mu\text{m}$ であり、かつ断面の円換算径に対する長さの比が 1 以上である金属酸化物の突起物を有する金属酸化物からなる基材と (ロ) 励起源とからなる構造体、(2) 突起物が金属酸化物面上の $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の面積当たり $0.01 \sim 10000$ 個の密度で存在する (1) 記載の構造体、(3) 1 個の突起物及び／又は 2 個以上の突起物が相互に平行な面を有している (1)、(2) 記載の構造体、(4) 突起物の中心軸が相互に平行である (1) ～ (3) 記載の構造体、(5) 基材が金属酸化物結晶であることを特徴とする (1) ～ (4) 記載の構造体、(6) 突起物を構成する金属酸化物結晶が基材上に平行に、かつ結晶軸が同一方向に成長していることを特徴とする (1) ～ (5) 記載の構造体、(7) (1) ～ (6) に記載の構造体からなる発光素子、特にレーザー発振素子、である。

【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明における突起物とは、山形の隆起した部分や、塊状、また

は棒状の構造を持った物のことを言う。突起物の大きさは、断面の円換算径が $0.01 \sim 10000 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。また、突起物の形状としては、断面の円換算径に対する長さの比、すなわちアスペクト比は1以上であり、好ましくは3以上であり、さらに好ましくは5以上である。アスペクト比が小さすぎると突起物による表面積増加の効果が現れない。アスペクト比は高ければ高いほど突起物の効果が現れる。

【0009】ここで言う断面とは、突起物の長さの1/2の位置における断面のことをいう。また、ここで言う突起物の長さとは、突起物が面上から実質的に突起している位置から突起物の頂点までの長さのことをいう。長さは使用する用途によって異なり、限定されないが、通常、実用面から $0.1 \sim 10000 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ である。突起物の長さが $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合、突起物による表面積増加の効果が乏しく、 $10000 \mu\text{m}$ を越えた場合、構造体の強度保持が困難となる。また、ここで言う円換算径とは、例えば画像解析を始めとする従来公知の種々の方法で断面積を計算し、得られた面積を円周率 π で除したものの平方根の2倍の値で表される。

【0010】本発明の金属酸化物が複数の突起物を有する場合、その各々の突起物は同一の形状とならない場合がある。即ちアスペクト比や長さの異なる突起物の集合体となる場合がある。この場合の本発明のアスペクト比や長さは、平均値で示す。アスペクト比の平均値は、構造体中心部の $200 \mu\text{m}$ の断面における突起物のアスペクト比の加重平均値で示す。又、長さの平均値は、金属酸化物面上の $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の範囲における突起物の長さの加重平均値で示す。複数の突起物を有する構造体は大きく分けて2つに分類できる。即ち、イメージとして例えば生け花を固定する剣山の様な棒状類似構造の形状、及びイメージとして例えばアルプスの様な連山類似構造の形状である。前者の突起物の場合のアスペクト比の平均値は、一般に5以上であり、後者の突起物の場合のアスペクト比の平均値は、一般に5未満であるが、これらは用途によって使い分けることができる。長さの加重平均値は、両者共 $1 \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。

【0011】突起物の立体的な形状としては特に限定されないが、棒状類似構造の形状を持つ構造体の場合、具体的には、根本部分から先端部分まで径が変わらないもの、根本部分からある距離まで径が変わらないもの、突起物の根本部分の径が小さく、先端部に行くにつれ一度径が大きくなった後、再度径が少しずつ減少していくものの、突起物の根本部分から先端部に行くにつれ径が少しずつ減少していくもの、先端近くのある距離から角錐または角錐台や円錐または円錐台や半球のような形状を取

っているもの等、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好ましくは角柱状、あるいは、突起物の根本部分の径が小さく、一旦径が大きくなった後角柱状の形状を取るものである。角柱状の場合、具体的な形状は結晶構造により異なるが、例えば、金属酸化物が酸化亜鉛の場合は六角柱、酸化アルミニウムの場合は四角柱あるいは六角柱、酸化チタンの場合は四角柱となることが多い。また、それ以外の多角形を断面の形状に持つ角柱であっても差し支えない。これらの中でも特に好ましくは一本の角柱の中で、向かい合った面同志が相互に平行な部分を持つものである。またこの場合、相互に平行な面を有していれば、突起物がそれ以外の形状を取っていても差し支えない。

【0012】突起物はその中心軸が相互に平行であることが好ましい。また、複数の突起物が相互に平行である面を持つものでも好ましい。特に好ましくは、一本の角柱の中で向かい合った面同志が相互に平行な部分を持つ突起物同志が、相互に平行な面を持つものである。またこの場合、相互に平行な面を有していれば、突起物がそれ以外の形状を取っていても差し支えない。突起物が面上に存在する割合としては、 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の面積当たり $0.01 \sim 10000$ 個であることが好ましく、より好ましくは $1 \sim 1000$ 個、さらに好ましくは $10 \sim 500$ 個である。この値が 0.01 個未満である場合は、突起物による表面積増加の効果が乏しく、 10000 個を越える場合は、成長した突起物を得ることが困難であり、好ましくない。

【0013】本発明における構造体は、金属酸化物からなる。本発明における金属酸化物とは、金属種が周期律表において水素を除く1族、2族、ホウ素を除く13族、炭素を除く14族、窒素とリンと砒素を除く15族、Po及び3、4、5、6、7、8、9、10、11、12族に属する各元素である酸化物である。金属種としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Po、Sc、Y、La、Th、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg等が挙げられ、これらのなかでも、好ましくはLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Sc、Y、La、Ce、Th、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hgであり、さらに好ましくはLi、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、In、Si、Sn、Pb、Th、Y、

10

20

30

40

50

Ce、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Zn、Cdである。

【0014】これらの金属は単独でも使用できるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。例えば、 MgO 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、チタン酸バリウム、 $SrTiO_3$ 、 $LiNiO_3$ 、PZT、YBCO、YSZ、YAG、ITO (In_2O_3/SnO_2) 等が挙げられる。また、アルカリ金属と他の金属を組み合わせて使用することもできる。例えば、Ta、Nbとアルカリ金属等を組み合わせて $KTaO_3$ や、 $NbLiO_3$ のような複合酸化物を形成させて、金属酸化物とすることができる。

【0015】金属酸化物は、基本的には結晶質、非晶質を問わないが、結晶質であることがより好ましい。結晶質は一種以上の単結晶であっても、多結晶であっても、非晶部と結晶部を同時に有する一種以上の半結晶性物質であっても、またこれらの混合物であってもよい。特に好ましくは単結晶である。また、二種類以上の金属酸化物を用いる場合、金属酸化物は混合されて一層になっている、組成の異なる金属酸化物の層が積層されている、組成の異なる金属酸化物の層が積層されている。本発明における基材は、一般に突起物である金属酸化物と、突起物が存在している突起物を除いた金属酸化物部分とからなる。突起物と突起物を除いた基材の部分の金属酸化物種は同じであっても違っていてもよい。好ましくは同じ種類である。

【0016】突起物を除いた基材の形状は、実質的に平面及び／又は曲面を有していればいずれの形状でもよいが、板状がより好ましい。また、板状の場合、突起を有する面の面積が他の面と比較して最大である面であることが好ましい。突起を有する面の大きさは特に問わないが、板状である場合、その厚さは実用上から $0.001\mu m \sim 100mm$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.002\mu m \sim 50mm$ 、最も好ましくは $0.005\mu m \sim 10mm$ である。本発明の構造体は、金属酸化物を基板としてその上に金属酸化物の突起物が存在したもの、あるいは金属酸化物以外の材料を基板としたものも含む。例えば、次に例示する製造方法によれば、通常基板上にまず金属酸化物薄膜が形成されその上に突起物が成長してゆく。基板が金属酸化物以外の場合でも金属酸化物薄膜の上に突起物が存在することになり、この金属酸化物薄膜上に金属酸化物の突起物が存在する構造体も本発明の基材に含まれる。突起物を除いた金属酸化物と基板を合わせた形状が板状である場合、その厚さは、実用面から $0.01 \sim 100mm$ であることが好ましく、更に好ましくは $0.02 \sim 50mm$ 、最も好ましくは $0.05 \sim 10mm$ である。

【0017】次に、本発明における金属酸化物を形成する好ましい方法について述べる。本発明における金属酸化物は、例えば、金属酸化物の原料となる金属化合物を

気体及び／又は微粒子とし、これらを酸素、水、アンモニア等と反応させることにより製造することができる。この際、金属化合物は、目的とする構造体の金属酸化物中の金属を有し、酸素、水、アンモニア等と反応して酸化物を形成するものであれば特に限定されない。

【0018】このような金属化合物として、例えば、金属または金属類似元素の原子に、アルコールの水酸基の水素が金属で置換されたアルコキシド類、金属または金属類似元素の原子にアセチルアセトン、エチレンジアミン、ピペリジン、ピピラジン、シクロヘキサジアミン、テトラアザシクロテトラデカン、エチレンジアミンテトラ酢酸、エチレンビス（グアニド）、エチレンビス（サリチルアミン）、テトラエチレングリコール、アミノエタノール、グリシン、トリグリシン、ナフチリジン、フェナントロリン、ペンタレンジアミン、ピリジン、サリチルアルデヒド、サリチリデンアミン、ボルフィリン、チオ尿素などから選ばれる配位子を1種あるいは2種以上有する各種の錯体、配位子としてカルボニル基を有するFe、Cr、Mn、Co、Ni、Mo、V、W、Ruなどの各種金属カルボニル、さらに、カルボニル基、アルキル基、アルケニル基、フェニルあるいはアルキルフェニル基、オレフィン基、アリール基、シクロブタジエン基をはじめとする共役ジエン基、シクロペンタジエン基をはじめとするジエン基、トリエン基、アレーン基、シクロヘプタトリエン基をはじめとするトリエン基などから選ばれる配位子を1種あるいは2種以上有する各種の金属化合物、ハロゲン化金属化合物などを使用することができる。また、金属錯体も使用することができる。この中でも、アセチルアセトン等の錯体、アルコキシド類がより好ましく用いられる。

【0019】本発明における錯体としては、金属にβ-ジケトン類、ケトエステル類、ヒドロキシカルボン酸類またはその塩類、各種のシッフ塩基類、ケトアルコール類、多価アミン類、アルカノールアミン類、エノール性活性水素化合物類、ジカルボン酸類、グリコール類、フェロセン類などの配位子が1種あるいは2種以上結合した化合物である。

【0020】本発明に用いられる錯体の配位子となる化合物の具体例としては、例えば、アセチルアセトン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、エチレンテトラミン、ピペリジン、シクロヘキサジアミン、テトラアザシクロテトラデカン、エチレンジアミンテトラ酢酸、エチレンビス（グアニド）、エチレンビス（サリチルアミン）、テトラエチレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、酒石酸、グリシン、トリグリシン、ナフチリジン、フェナントロリン、ペンタレンジアミン、サリチルアルデヒド、カテコール、ボルフィリン、チオ尿素、8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、β-アミノエチルメルカプタン、ビスアセチルアセトンエチレンジイミン、エリオクロムブ

ラックT、オキシシ、キナルジン酸サリチルアルドキシム、ピコリン酸、グリシン、ジメチルグリオキシマト、ジメチルグリオキシム、 α -ベンゾインオキシム、

【0021】N, N'-ビス(1-メチル-3-オキソブチリデン)エチレンジアミン、3-{(2-アミノエチル)アミノ}-1-プロパノール、3-(アミノエチルイミノ)-2-ブタンオキシム、アラニン、N, N'-ビス(2-アミノベンジリデン)エチレンジアミン、 α -アミノ- α -メチルマロン酸、2-{(3-アミノプロピル)アミノ}エタノール、アスパラギン酸、1-フェニル-1, 3, 5-ヘキサントリオン、5, 5'-(1, 2-エタンジイルジニトリロ)ビス(1-フェニル-1, 3-ヘキサンジオン)、1, 3-ビス{ビス[2-(1-エチルベンズイミダゾリル)メチル]アミノ}-2-プロパノール、1, 2-ビス(ピリジン- α -アルジミノ)エタン、1, 3-ビス{ビス(2-ピリジルエチル)アミノメチル}ベンゼン、1, 3-ビス{ビス(2-ピリジルエチル)アミノメチル}フェノール、2, 2'-ビピペリジン、

【0022】2, 6-ビス{ビス(2-ピリジルメチル)アミノメチル}-4-メチルフェノール、2, 2'-ビピリジン、2, 2'-ビピラジン、ヒドロトリス(1-ピラゾリル)ホウ酸イオン、カテコール、1, 2-シクロヘキサンジアミン、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロデカン、3, 4:9, 10-ジベンゾ-1, 5, 8, 12-テトラアザシクロデカン-1, 11-ジエン、2, 6-ジアセチルピリジンジオキシム、ジベンジルスルフィド、N-{2-(ジエチルアミノ)エチル}-3-アミノ-1-プロパノール、 α -フェニレンビス(ジメチルホスフィン)、2-{2-(ジメチルアミノ)エチルチオ}エタノール、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジン、N, N'-ジメチル-1, 2-シクロヘキサンジアミン、ジメチルグリオキシム、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジアセチルモノオキシムイミノ)プロパン、

【0023】3, 3'-トリメチレンジニトロビス(2-ブタンオキシム)1, 5-ジアミノ-3-ペンタノールジピバロイルメタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、ジエチルジチオカルバミン酸イオン、N, N'-ビス{2-(N, N'-ジエチルアミノエチル)アミノエチル}オキサミド、エチレンジアミンテトラ酢酸、7-ヒドロキシ-4-メチル-5-アザヘプト-4-エン-2-オン、2-アミノエタノール、N, N'-エチレンビス(3-カルボキシサリチリデンアミン)、1, 3-ビス(3-ホルミル-5-メチルサリチリデンアミノ)プロパン、3-グリシルアミノ-1-プロパノール、グリシルグリシン、N'-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミントリ酢酸、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ヒスチジン、5, 26:13, 18

-ジイミノ-7, 11:20, 24-ジニトロジベンゾ[c, n]-1, 6, 12, 17-テトラアザシクロドコシン、2, 6-ビス{N-(2-ヒドロキシフェニル)イミノメチル}-4-メチルフェノール、5, 5, 7, 12, 12, 14-ヘキサメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロデカデカン-N, N"-ジ酢酸、

【0024】1, 2-ジメチルイミダゾール、3, 3'-エチレンビス(イミノメチリデン)-ジ-2, 4-ペンタンジオン、N, N'-ビス(5-アミノ-3-ヒドロキシペンチル)マロンアミド、メチオニン、2-ヒドロキシ-6-メチルピリジン、メチルイミノジ酢酸、1, 1-ジシアノエチレン-2, 2-ジチオール、1, 8-ナフチリジン、3-(2-ヒドロキシエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルボルフィリン、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタメチルボルフィリン、シュウ酸、オキサミド、2-ピリジルアルドキシム、3-{2-(2-ピリジル)エチルアミノ}-1-プロパノール、3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム、2-ピコリルアミン、3-(2-ピリジルメチルイミノ)-2-ブタノンオキシム、二亜リン酸二水素イオン、

【0025】3-n-プロピルイミノ-2-ブタノンオキシム、プロリン、2, 4-ペンタンジアミン、ピリジン、N, N'-ジピリドキシリデンエチレンジアミン、N-ピリドキシリデングリシン、ピリジン-2-チオール、1, 5-ビス(サリチリデンアミノ)-3-ペンタノール、サリチルアルデヒド、N-サリチリデンメチルアミン、サリチル酸、N-(サリチリデン)-N'-(1-メチル-3-オキソブチリデン)エチレンジアミン、サリチリデンアミン、N, N'-ジサリチリデン-2, 2'-ビフェニレンジアミン、N, N'-ジサリチリデン-2-メチル-2-(2-ベンジルチオエチル)エチレンジアミン、N, N'-ジサリチリデン-4-アザ-1, 7-ヘプタンジアミン、N, N'-ジサリチリデンエチレンジアミン、N-サリチリデングリシン、サリチルアルドキシム、

【0026】N, N'-ジサリチリデン-o-フェニレンジアミン、N, N'-ジサリチリデントリメチレンジアミン、3-サリチリデンアミノ-1-プロパノール、テトラベンゾ[b, f, j, n]-1, 5, 9, 13-テトラアザシクロヘキサデシン、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、5, 14-ジヒドロジベンゾ[b, i]-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロデカデシン、トリス(2-ベンズイミダゾリルメチル)アミン、6, 7, 8, 9, 16, 17, 18, 19-オクタヒドロジシクロヘプタ[b, j]-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロデカデセン、4, 6, 6-トリメチル-3, 7-ジアザノ-3-エン-1, 9-ジオール、トリス

(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリルメチル) アミン、
【0027】 2, 2' : 6', 2'-テルピリジン、
 5, 7, 7, 12, 14, 14-ヘキサメチル-1,
 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン、テトラ
 ヒドロフラン、トリス (2-ピリジルメチル) アミン、
 N, N, N', N'-テトラメチル尿素、N, N'-ビ
 ス (3-アミノプロピル) オキサミド、N, N, N',
 N'-テトラキス (2-ピリジルメチル) エチレンジア
 ミン、a l l - c i s - 5, 10, 15, 20-テトラ
 キス {2- (2, 2'-ジメチルプロピオンアミド) フ
 ェニル} ポルフィリン、5, 10, 15, 20-テトラ
 フェニルポルフィリン、1, 4, 7-トリス (2-ピリ
 ジルメチル) -1, 4, 7-トリアザシクロノナン、ヒ
 ドロトリス (1-ピラゾリル) ボレイト、3, 3' 4-
 トリメチルジピロメテン、トリメチレンジアミンテトラ
 酢酸、3, 3' 5, 5'-テトラメチルジピロメテン、
 5, 10, 15, 20-テトラキス (p-トリポルフィ
 リン) などが挙げられる。

【0028】 金属酸化物を形成する際に、特定の基板を
 用いて金属酸化物を形成することがより好ましい。金属
 酸化物を形成する方法として、金属化合物の気体及び／
 又は微粒子を基板表面で金属酸化物に反応させる方法、
 気体及び／又は微粒子となった金属酸化物を析出及び／
 又は積層する方法等いずれの方法でもよい。また、この
 両方の方法を併用することもできる。ここで言う特定の
 基板とは、例えば、酸化アルミニウムのような金属酸化
 物単結晶、半導体単結晶、通常のセラミック、シリコン
 を含む金属、ガラス、プラスチック等からなる板ことを
 言う。ガラス、プラスチックを使用する際は、表面が配
 向処理されていることが好ましい。これらの中で好まし
 く用いられるのはシリコンを含む金属、金属酸化物、及
 びZnTe、GaP、GaAs、InP等の半導体単結
 晶である。

【0029】 基板として好ましく用いられる単結晶種を
 選ぶ一つの要因として、形成される金属酸化物結晶種の
 格子定数と基板として用いられる単結晶種の格子定数が
 近いことが挙げられる。格子定数は広角X線回折法等従
 来公知の方法で測定できる。この値は形成される金属酸
 化物結晶種が基板に接する面の格子定数／基板として用
 いられる単結晶種が形成される金属酸化物結晶と接する
 面の格子定数で表される比が0.8～1.2であることが
 好ましく、0.9～1.1であることがさらに好まし
 く、0.95～1.05であることが特に好ましい。特
 に好ましく用いられるのは、具体的にはシリコン、酸化
 アルミニウム、酸化マグネシウム、SrTiO₃等の金
 属酸化物単結晶である。この場合の結晶は一種以上の単
 結晶であっても、多結晶であっても、非晶部と結晶部を
 同時に有する一種以上の半結晶性物質であっても、ま
 た、これらの混合物であってもよい。最も好ましくは単
 結晶である。この場合、基板表面は単結晶の特定の面に

なっていることが好ましい。具体的には、例えば酸化チ
 タンを形成する金属酸化物として選んだ場合には、酸化
 マグネシウム基板では(100)面、酸化亜鉛を形成す
 る金属酸化物として選んだ場合には、シリコン基板では
 (111)面、酸化アルミニウム基板では(0001)
 面、SrTiO₃基板では(001)面であることがよ
 り好ましい。また、基板は金属酸化物構造体中に含まれ
 ていても含まれていなくてもよい。

【0030】 実際に金属酸化物を形成する手順について
 述べる。まず、金属化合物を気体及び／又は微粒子にす
 る。突起物を有する金属酸化物を得るためには、この際
 の温度条件を制御することが重要である。この際の温度
 は用いる金属化合物により異なる。好ましくは金属化合
 物が気化する温度、あるいはそれ以上に加熱される温度
 であり、好ましくは30～600℃であり、特に好まし
 くは50～300℃である。

【0031】 こうして気体及び／又は微粒子となった金
 属化合物によりそのまま金属酸化物を形成しても、他の
 気体を媒体として吹き付けて金属酸化物を形成してもど
 ちらでもよい。好ましくは他の気体を媒体として吹き付
 けて金属酸化物を形成する方法である。この場合、気体
 の流量は、金属化合物を気体及び／又は微粒子とする温
 度や金属酸化物を形成する場の雰囲気とも関連する。こ
 の気体の流量は、特に、通常の室温、常圧雰囲気下では
 流量を金属化合物加熱槽の体積で除じた値で示される空
 間体積値が20／分以下が好ましい。さらに好ましくは
 5／分以下である。

【0032】 気体及び／又は微粒子となった金属化合物
 の量は過飽和度によっても制御される。本発明中の過飽
 和度は〔(実際の蒸気圧) - (平衡蒸気圧) / 平衡蒸気
 圧〕×100 (%)で規定される。本発明中の金属酸化
 物を得るためには、過飽和度は1%以上であることが好
 ましく、さらに好ましくは10%以上であり、特に好ま
 しくは20%以上である。気体及び／又は微粒子となっ
 た金属化合物を吹き付ける場合に用いられる媒体として
 の気体は、使用する金属化合物と反応するものでなけれ
 ば、特に限定はされない。具体例として、窒素ガスやヘ
 リウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガス、炭酸ガス、
 有機弗素ガス、あるいはヘプタン、ヘキサン等の有機物
 質等が挙げられる。これらのうちで、安全性、経済性の
 上から不活性ガスが好ましい。特に窒素ガスが経済性の
 面より最も好ましい。

【0033】 気体及び／又は微粒子となった金属化合物
 を気体で吹き付けて基材を基板上で形成する場合には、
 金属化合物の吹き出し口と基板表面の距離は、どれだけ
 の大きさの基材を形成するかによって異なるが、この距
 離は、吹き出し口と基板表面の距離／開口部の長軸の長
 さの比で規定することが好ましい。この値は好ましくは
 0.01～1、さらに好ましくは0.05～0.7、特
 に好ましくは0.1～0.5である。この比は吹き出し

口の形状によっても異なるが、1以上では、金属化合物が有効に金属酸化物に変換されず効率が悪く、好ましくない。基材が形成される際の基板自身の温度は、基板近傍及び表面で固体金属酸化物が形成される温度であれば特に限定されないが、好ましくは0～800℃、さらに好ましくは20～800℃、特に好ましくは100～700℃である。

【0034】基板が金属酸化物である場合、基材は基板上にエピタキシャル成長をしていることがより好ましい。基材が基板上でエピタキシャル成長しているかどうかは、通常のX線回折法により確認することができる。特に、 ϕ スキャン法により基板、及び基材の面内方位関係を観察することにより確認する方法が好ましく用いられる。基材上の突起物が金属酸化物結晶である場合、結晶軸が同一方向にある（結晶軸方位が揃っている）ことが好ましい。例えば、X線ロックンギン曲線法において測定される結晶軸方位のゆらぎが10度以内であることが好ましい。さらに好ましくは5度以内である。

【0035】系内に酸素、水、アンモニア等が存在すると、放出する前に装置内で金属酸化物の形成が起こり、詰まり等が発生し、望みの形態を持った基材を得ることができず好ましくない。但し、金属化合物が酸素、水、アンモニア等との反応速度が極めて遅い場合には、予め系内に酸素、水、アンモニア等を共存させる場合もある。気体及び／又は微粒子となった金属化合物と基板が存在する雰囲気は、減圧下であってもよいし、常圧下あるいは加圧下であってもよい。しかしながら、高度な減圧下、例えば超真空下で実施すると、金属酸化物の成長速度が遅く、生産性に劣り好ましくない。加圧下で実施する場合、金属酸化物の成長速度には問題ないが、加圧するための設備が必要となる。通常0.001～20atmで実施することが好ましく、さらに好ましくは0.1～10atmである。最も好ましくは常圧である。

【0036】金属酸化物を形成するのに必要な反応時間は、特に限定されない。反応条件や原料の種類によっても異なり、例えば原料に亜鉛アセチルアセトネートを用いた場合は通常の室温、常圧雰囲気下では10分以上が好ましく、さらに好ましくは30分以上、特に好ましくは1時間以上である。また、原料としてテトライソプロポキシシタネートを用いた場合は通常の室温、常圧雰囲気下では3分以下が好ましく、さらに好ましくは90秒以下である。金属酸化物を形成する際には、金属化合物を混合して気体及び／又は微粒子にすることもできるし、気体及び／又は微粒子にした金属化合物を混合させ

てもよい。また、この両方の方法を併用することもできる。

【0037】本発明中で基材を形成するのに好ましく用いられる反応装置の一例の略図を図1に示す。N₂は液体窒素トラップにより脱水される。金属化合物加熱槽で金属化合物はヒーターにより加熱され気体及び／又は微粒子になり、N₂によりノズル、スリットを経由して基板上に吹き付けられる。加熱槽以降のラインはリボンヒーターで加熱されている。基板には(0001)面がスリットに向いたAl₂O₃単結晶板を用いている。ヒーターにより加熱された基板上で金属化合物は本発明中記載の基材を形成する。

【0038】基材を形成する際には、金属化合物を混合して気体及び／又は微粒子にすることもできるし、気体及び／又は微粒子にした金属化合物を混合させてもよい。また、この両方の方法を併用することもできる。本発明の基材の製造方法の一例を用いて形成された基材の走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。但し、この基材は、走査型電子顕微鏡観察のために全体が導電性物質で覆われている。

【0039】本発明における構造体は励起源と基材からなる。本発明における励起源とは、基材に電磁波、熱、電流等のエネルギーを与えることで基材を構成する原子を励起させ、原子が脱励起して基底状態に戻る際に一定の波長を持った電磁波を放出させるものである。励起源として好ましく用いられるものは、ランプ、電流である。また、本発明中で好ましく放出される電磁波は、遠赤外線、赤外線、可視光線、紫外線である。さらに好ましくはレーザー光である。本発明における好ましい構造体の一例の模式図を図3に示す。

【0040】

【発明の効果】本発明に記載の構造体は、励起子による誘導放出を大きくすることができた。さらに本発明の構造体は、発光素子、特にレーザー発振素子としての用途に好ましく利用できる。

【図面の簡単な説明】

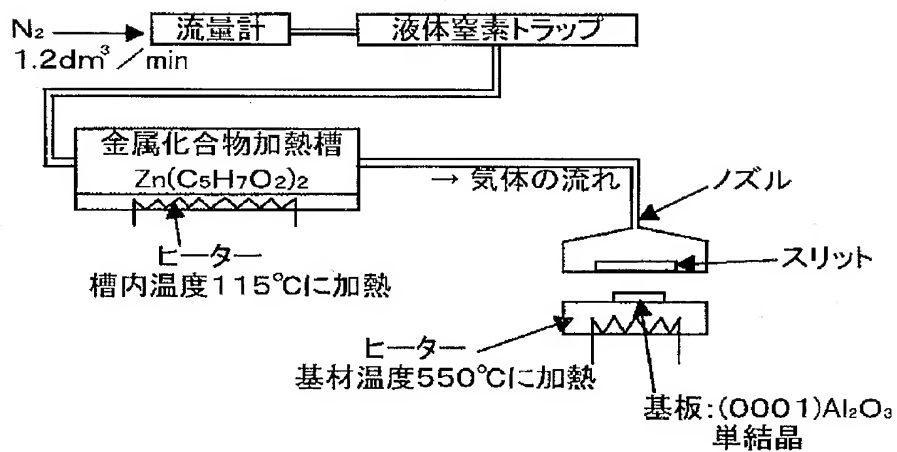
【図1】本発明で基材を形成するのに好ましく用いられる反応装置の一例の概略図である。

【図2】本発明で好ましく用いられる基材の製造方法の一例を用いて形成された基材の走査型電子顕微鏡写真である。但し、この基材は、走査型電子顕微鏡観察のために全体が導電性物質で覆われている。

【図3】本発明の構造体の模式図である。

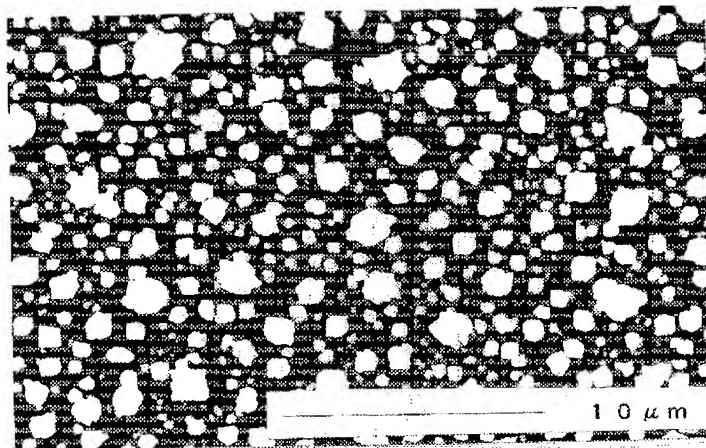
【図1】

図1

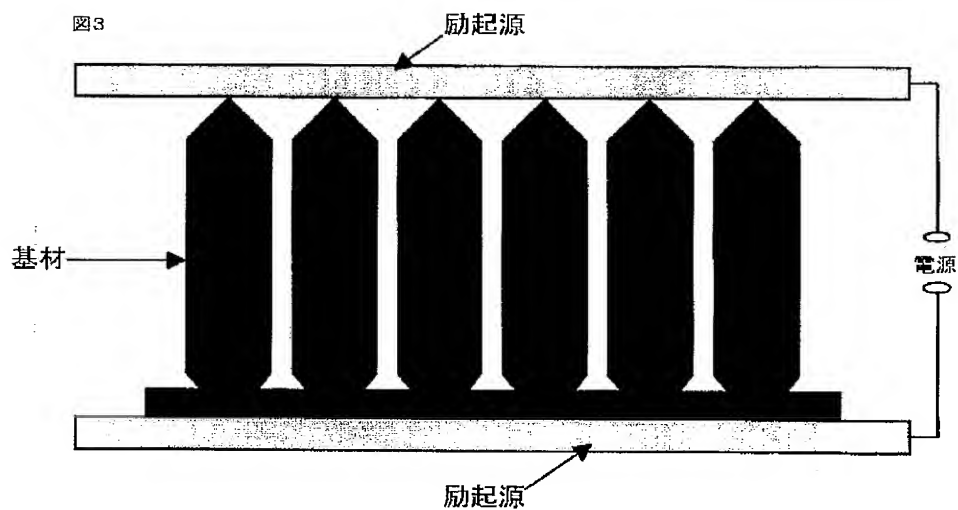


【図2】

図面代用写真



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 中沢 桂
 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 木下 秀雄
 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA01 AA10 AB02 BB01 BB02
 BB03 BB04 BB05 BB06 BB07
 BB08 BB09 BB10 DB02 HA02
 5F072 AB20 AK03